



PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : December 27, 2000

**RECEIVED**

**MAR 13 2002**

**TC 1700**

Application Number : Japanese Patent Application  
No. 2000-397565

Applicant(s) : BRIDGESTONE CORPORATION and  
Kao Corporation

Certified on August 17, 2001

Commissioner,  
Patent Office

Kozo OIKAWA (Sealed)

Certification No. 2001-3073561



PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : December 27, 2000

**RECEIVED**  
MAR 13 2002  
**TC 1700**

Application Number : Japanese Patent Application  
No. 2000-397565

Applicant(s) : BRIDGESTONE CORPORATION and  
Kao Corporation

Certified on August 17, 2001

Commissioner,  
Patent Office

Kozo OIKAWA (Sealed)

Certification No. 2001-3073561

Inventor Name: Daisuke NOHARA et.al.  
U.S. Appln. No: 09/923,533  
Group Art No: None  
Our Reference No: Q65728



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日  
Date of Application:

2000年12月27日

出願番号  
Application Number:

特願2000-397565

出願人  
Applicant(s):

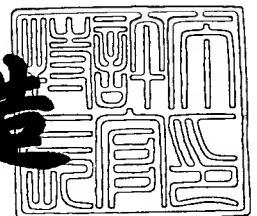
株式会社ブリヂストン  
花王株式会社

RECEIVED  
MAR 13 2002  
TC 1700

2001年 8月17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3073561

【書類名】 特許願

【整理番号】 P20718S260

【提出日】 平成12年12月27日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08C 4/00

【発明の名称】 ゴム用添加剤，ゴム用添加剤組成物及びそれを用いたゴム組成物並びにタイヤ

【請求項の数】 7

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 2 - 7 - 3 0 4

    【氏名】 野原 大輔

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都小平市小川東町 3 - 5 - 5 - 6 2 5

    【氏名】 白坂 仁午

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 西 勲

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 土橋 正明

【発明者】

    【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

    【氏名】 鷹野 哲男

【特許出願人】

    【識別番号】 000005278

    【氏名又は名称】 株式会社ブリヂストン

【特許出願人】

    【識別番号】 000000918

    【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9700653

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物及びそれを用いたゴム組成物並びにタイヤ

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステルであることを特徴とするゴム用添加剤。

【請求項2】 前記脂肪族多価カルボン酸が、不飽和結合を有する脂肪族多価カルボン酸である請求項1記載のゴム用添加剤。

【請求項3】 補強性充填剤（a）と、請求項1又は2に記載のゴム用添加剤（b）とを含有し、該（a）成分の（b）成分に対する重量配合比（a）／（b）が、70／30～30／70であることを特徴とするゴム用添加剤組成物。

【請求項4】 ゴム成分に、分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）を配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項5】 さらに、補強性充填剤を配合してなることを特徴とする請求項4に記載のゴム組成物。

【請求項6】 分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）と補強性充填剤（a）とを含有し、かつ該（a）成分の（b）成分に対する重量配合比（a）／（b）が70／30～30／70であるゴム用添加剤組成物（B）を、ゴム成分（A）に配合してなることを特徴とするゴム組成物。

【請求項7】 請求項4～6のいずれか一項に記載のゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、未加硫ゴム及び加硫ゴムの物性に悪影響を与えることなく、ゴム製品製造の際の加工性及び生産性を改良し得るゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物

及びそれを用いたゴム組成物並びにタイヤに関するものである。

【0002】

【従来の技術】

一般に、タイヤ、ベルト、ホースなどのゴム製品は、配合剤や充填剤を原料ゴムに均一に分散させるために混練りされるが、また、その後のゴム加工工程において、成形作業性を容易にするために、さらにゴムを可塑化させる数回のゴム練りが必要となることがある。しかし、このように何回ものゴム可塑化作業を行なうことは、ゴム製品の生産性の面からは好ましくない。一方、ゴム製品の生産性を向上させるためにはゴム練り回数を減少させることが有効であるが、ただ単にゴム練り回数を少なくしても未加硫ゴムは十分可塑化されず、結局は生産性の向上にはつながらない。

【0003】

このため、可塑剤や加工助剤などを添加することにより、ゴムの加工性を向上させ、ゴム練り回数を減らし成形作業性を向上させることは可能であるが、従来の可塑剤や加工助剤などを用いた場合には、未加硫ゴムや加硫ゴムの物性の低下を伴うため、ゴム練り回数を減らすことは事実上困難であった。特に、天然ゴムを含むゴム製品の製造における加工工程では、天然ゴム分子鎖同士の絡み合いや天然ゴムのイソプレン鎖中の官能基同士又はそのような官能基と天然ゴム中の非ゴム成分との反応によるポリマーゲルが存在するため、ゴム練り回数は増加し、成形作業性の悪化を伴うものであった。また、未加硫ゴムを可塑化させるためにゴム練り回数を増加させれば、天然ゴム分子の分子量低下が起こり、ゴム物性に悪影響を及ぼすこととなる。

したがって、従来より、未加硫ゴム及び加硫ゴムの物性低下を伴わずに成形作業性を向上させることが、特に天然ゴム含有ゴム製品の製造においては要望されていた。

【0004】

一方、最近ではこれらの問題を解決するため、いくつかの提案がなされている。例えば、特開平11-209406号公報には、芳香族ポリカルボン酸誘導体を天然ゴムに添加して、天然ゴムのポリマーゲル量を低減させることが記載され

ている。しかしながら、この方法では、加硫ゴムにおいてブルームが発生し易いことがわかった。

また、特開平 6 - 5 7 0 4 0 号公報及び特開平 4 - 2 0 5 7 9 号公報にも、特定のエステルを添加して、加工性を向上することが記載されているが、これらの方法では、加工中に特有の臭いが発生し作業環境上の問題がある。

#### 【 0 0 0 5 】

##### 【発明が解決しようとする課題】

このような状況下、本発明は、前記の課題を解決するためになされたもので、ゴムの物性の低下及び作業環境上の問題を伴うことなく加工性を改良し、特に天然ゴム含有ゴム配合の場合、ゴムの分子量を低下させずにポリマーゲル量を低減させることにより、加工性と生産性とを向上させる共に、未加硫及び加硫ゴムの表面状態も安定し得る改良されたゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物及びそれを用いたゴム組成物並びにタイヤを提供することを目的とする。

#### 【 0 0 0 6 】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、特定の脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体との部分エステルをゴム用添加剤として利用することにより、ゴムの物性を損なうことなく、ゴム分子間でのすべりが増加することを知見し、これが前記の目的を達成することを見出し本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は、分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステルであることを特徴とするゴム用添加剤を提供するものである。

また本発明は、補強性充填剤（a）と、上記ゴム用添加剤（b）とを含有し、該（a）成分の（b）成分に対する重量比（a）／（b）が、70／30～30／70であることを特徴とするゴム用添加剤組成物を提供するものである。

#### 【 0 0 0 7 】

さらに、本発明は、ゴム成分に、分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）を配合してなることを特徴とするゴム組成物、及び分子中にカルボキシル基



を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）と補強性充填剤（a）とを含有し、かつ該（a）成分の（b）成分に対する重量配合比（a）／（b）が70／30～30／70であるゴム用添加剤組成物（B）を、ゴム成分（A）に配合してなることを特徴とするゴム組成物をも提供するものである。

また本発明は、上記ゴム組成物を用いたことを特徴とするタイヤを提供するものである。

【0008】

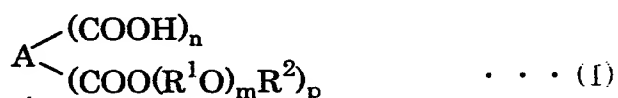
# 【発明の実施の形態】

本発明のゴム用添加剤は、分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステルである。

このエステルは、下記一般式（I）で表わされるものが好ましい。

【0009】

【化1】



〔式（I）中、mは平均重合度を表わす1以上の数であり、n及びpはそれぞれ1以上の整数を示し、Aは飽和または不飽和の脂肪族鎖、 $\text{R}^1$ はアルキレン基、 $\text{R}^2$ はアルキル基、アルケニル基、アルキルアリール基又はアシル基である。〕

【0010】

前記一般式（I）において、より好ましくは、Aが不飽和結合を有する脂肪族鎖であり、更に好ましくは $n=1$ 、 $p=1$ 、 $\text{R}^1$ が炭素数2～4のアルキレン基、 $\text{R}^2$ が炭素数2～28のアルキル基又はアルケニル基であり、特に好ましくはAが不飽和結合を有する炭素数2～8の脂肪族鎖であり、mが1～10、 $\text{R}^1$ がエチレン基またはプロピレン基、 $\text{R}^2$ が炭素数8～18のアルキル基又はアルケニル基である。

【0011】

本発明の前記ゴム用添加剤は、（i）脂肪族多価カルボン酸、即ち2価以上の

脂肪族カルボン酸またはその無水物と、(ii) (ポリ) オキシアルキレン誘導体とを反応させることで得られる。ここで、(i) 2 価以上の脂肪族カルボン酸またはその無水物としては、(無水) コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、セバシン酸などの飽和脂肪族二価カルボン酸、(無水) マレイン酸、フマル酸、(無水) イタコン酸、(無水) シトラコン酸、(無水) アルケニルコハク酸などの不飽和脂肪族二価カルボン酸、マレイン化脂肪酸などの脂肪族三価カルボン酸などが挙げられるが、不飽和結合を有する二価のカルボン酸またはその無水物であることが好ましく、無水マレイン酸であることが最も好ましい。

上記 (i) 2 価以上の脂肪族カルボン酸またはその無水物は、単独で用いてもよく、また 2 種以上を併用してもよい。

#### 【0012】

また、(ii) (ポリ) オキシアルキレン誘導体としては、例えば、1 個以上の水酸基を持った平均重合度 1 以上の (ポリ) オキシアルキレン基を有する誘導体が挙げられ、好ましくは 1～2 個の水酸基を持った (ポリ) オキシアルキレン基を有する誘導体であり、特に好ましくは 1 個の水酸基を持った (ポリ) オキシアルキレン基を有する誘導体である。(ポリ) オキシアルキレン誘導体としては、(ポリ) オキシアルキレンアルキルエーテルなどのエーテル型；(ポリ) オキシアルキレン脂肪酸モノエステルなどのエステル型；(ポリ) オキシアルキレングリセリン脂肪酸エステルなどのエーテルエステル型；(ポリ) オキシアルキレン脂肪酸アミド、(ポリ) オキシアルキレンアルキルアミンなどの含窒素型などが挙げられるが、本発明で使用する (ポリ) オキシアルキレン誘導体としてはエーテル型とエステル型が好ましく、エーテル型が特に好ましい。

#### 【0013】

エーテル型の (ポリ) オキシアルキレン誘導体としてはポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンデシルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルエーテル、ポリオキシエチレン 2-エチルヘキシルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンラウリルエーテル、ポリオキシプロピレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテルなどのポリオキシアルキレン脂肪族エーテル；ポリオキシエチレンベンジルエーテル、ポリオキシエチレンア

ルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンベンジル化フェニルエーテルなどのポリオキシアルキレン芳香族エーテルなどが挙げられるが、ポリオキシアルキレン脂肪族エーテルが好ましい。

さらにはポリオキシエチレンアルキルまたはアルケニルエーテル及びポリオキシプロピレンアルキルまたはアルケニルエーテルが好ましく、特にポリオキシエチレンまたはポリオキシプロピレンの平均重合度が1～10、アルキル基またはアルケニル基の炭素数が8～18であることが好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンをPOE (q)、ポリオキシプロピレンをPOP (r) と略し、q, r を各々平均重合度とすれば、POE (3) オクチルエーテル、POE (4) 2-エチルヘキシルエーテル、POE (3) デシルエーテル、POE (5) デシルエーテル、POE (3) ラウリルエーテル、POE (8) ラウリルエーテル、POE (1) ステアリルエーテル、POP (3) ラウリルエーテル、POP (5) ミリスチルエーテルなどが挙げられる。

上記 (ii) (ポリ) オキシアルキレン誘導体は、単独で用いてもよく、また2種以上を併用してもよい。

また、本発明の (i) 脂肪族多価カルボン酸またはその無水物と (ii) (ポリ) オキシアルキレン誘導体とのエステル (b) は、原料の (i) 脂肪族多価カルボン酸またはその無水物を含有してもよい。該脂肪族多価カルボン酸またはその無水物の含有量は好ましくは10重量%以下、特に好ましくは5重量%以下である。一方、(i) 脂肪族多価カルボン酸またはその無水物と (ii) (ポリ) オキシアルキレン誘導体とのエステル (b) は、原料の (ii) (ポリ) オキシアルキレン誘導体を含有してもよい。該 (ii) (ポリ) オキシアルキレン誘導体の含有量は好ましくは40重量%以下、特に好ましくは20重量%以下である。

#### 【0014】

また、本発明のゴム用添加剤組成物は、補強性充填剤 (a) と、分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と (ポリ) オキシアルキレン誘導体とのエステル (b) とを含有し、該 (a) 成分の (b) 成分に対する重量配合比 (a) / (b) が70/30～30/70であることが作業性の点から好ましい。この点から、さらに (a) / (b) は60/40～40/60

(重量配合比)の範囲が好ましい。

前記補強性充填剤 (a) としては、特に限定されるものではないが、カーボンブラックやシリカ、タルク、クレーなどの無機充填剤が好ましく、特にカーボンブラックまたはシリカが好ましい。中でも好ましくは、カーボンブラックとしては HAF, ISAF, SAF が挙げられ、シリカとしては  $N_2 SA$  (窒素吸着比表面積) が  $50 \sim 250 m^2 / g$ , DBP (ジブチルフタレート吸油量) が  $150 \sim 300$  ミリリットル /  $100 g$  のものが挙げられる。

前記ゴム用添加剤組成物は、さらに (c) 成分として、(ポリ) オキシアルキレン誘導体を含むことができる。その配合量は、(a) 成分及び (b) 成分の合計  $100$  重量部に対して、 $10$  重量部以下であることが好ましく、それ以上加えても利点が少ない。

前記 (c) 成分の融点が  $20^\circ C$  以下であり、かつ沸点が  $150^\circ C$  以上であることが好ましい。(c) 成分の融点は、ゴム用添加剤組成物又はゴム組成物製造時の粉塵抑制の観点から  $20^\circ C$  以下が好ましく、また沸点はゴム加工時の安全性の観点から  $150^\circ C$  以上であることが好ましい。

ここで、(c) 成分としての (ポリ) オキシアルキレン誘導体は、前記 (ii) の (ポリ) オキシアルキレン誘導体と同様で、エーテル型、エステル型、エーテルエステル型、含窒素型などが挙げられ、エーテル型又はエステル型のポリオキシアルキレン誘導体が好ましい。

本発明で用いられる上記の (c) 成分の中では、エーテル型又はエステル型のポリオキシエチレン誘導体が特に好ましい。具体的には、ポリオキシエチレンを POE (n) と略し、n には平均重合度を示すと、POE (3) ラウリルエーテル、POE (5) デシルエーテル、POE (4) オレイルエーテル、POE (10) モノラウレート、POE (10) モノオレエートなどが挙げられる。

また、上記 (c) 成分は、単独で用いてもよく、2 種以上を併用してもよい。

上記のゴム用添加剤組成物を得るためにはミキサーを使用して各成分を混合すれば良く、例えばヘンシェルミキサー、ナウターミキサー、タンブラーミキサーなどが挙げられ、それぞれのミキサーに対して、回転数、攪拌温度、攪拌時間など最適な範囲が選択される。

## 【0015】

次に、本発明における第一のゴム組成物は、ゴム成分に、分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）を配合して得られ、補強性充填剤を併用することができる。ここで、（b）成分は、前記の一般式（I）で表されるエステルが好ましく、具体的には、モノ〔POE（3）ラウリルエーテル〕マレイン酸エステル、モノ〔POP（3）ラウリルエーテル〕マレイン酸エステル、モノ〔POE（3）2-エチルヘキシルエーテル〕マレイン酸エステルなどが挙げられる。

また、本発明における第二のゴム組成物は、ゴム成分（A）に、前記分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステル（b）と、前記補強性充填剤（a）とを配合することにより得られるゴム用添加剤組成物（B）を配合して得られる。

## 【0016】

上記において、補強性充填剤（a）は、前記と同様に特に制限されるものではないがカーボンブラック及びシリカが好ましく、その配合量は、ゴム成分100重量部に対し10～85重量部が好ましい。ここで、ゴム用添加剤組成物（B）における補強性充填剤（a）の配合量は、（b）成分に対する重量比（a）／（b）として70／30～30／70であることが好ましく、60／40～40／60であることが更に好ましい。

また、本発明のゴム組成物における（b）成分の配合量は、ゴム成分100重量部に対し、0.1～10重量部であることが好ましい。0.1重量部以上であれば加工性が向上し、10重量部以下であればゴム物性は保持され、かつコストの面からも望ましい。この点から、さらに0.5～5重量部であることが好ましい。これらの成分は、例えば混練により配合すればよい。なお、（b）成分が前記ゴム用添加剤組成物（B）として配合される場合にも同様であり、この場合には、ゴム成分100重量部に対する（b）成分の配合換算量として好ましくは0.1～10重量部、さらに好ましくは0.5～5重量部となるように配合される。

## 【0017】

本発明のゴム組成物は、ゴム成分が天然ゴムを含む場合には、天然ゴム分子の分子量を低下させずに天然ゴムのポリマーゲル量を低減することができ、かつゴム分子間でのすべりを増加させることにより成形作業性を向上させると共に、未加硫又は加硫ゴムの物性低下が抑制される。また、ゴム成分が天然ゴムを含まない場合には、ゴム分子間でのすべりを増加させることで成形作業性を向上させ、この場合もゴムの分子量の低下は伴わないため、未加硫又は加硫ゴムの物性低下が起きない。いずれにしても、本発明においては、ゴム物性に悪影響を伴うことなく、優れたゴム加工性を得ることができる。

本発明のゴム組成物において使用されるゴム成分の種類は特に限定されないが、天然ゴム単独、天然ゴムと合成ゴムのブレンドゴムの系において加工性の改良効果が顕著である。ブレンドされる合成ゴムとしては、例えばスチレンブタジエンゴム（SBR）、ブタジエンゴム（BR）、イソプレンゴム（IR）、ブチルゴム（IIR）、ハロゲン化ブチルゴム（X-IIR）、エチレンプロピレンゴム（EPDM）等、及びこれらの混合物が挙げられる。

#### 【0018】

さらに、本発明のゴム組成物において用いられる補強性充填剤は、前記ゴム用添加剤組成物として用いる補強性充填剤（a）以外にも、通常、ゴム工業において用いられる補強性充填剤、例えば、HAF、ISAF、SAF等のカーボンブラック、シリカ、クレー、タルク等の白色充填剤などを配合することができる。これらは単独でも、2種以上を併用しても良い。特に本発明のゴム組成物においてシリカを配合した場合、シリカの分散改良効果が得られ、この効果はシリカ比率の高い系で顕著である。

また、本発明のゴム組成物には、必要に応じて他のゴム配合剤、例えば硫黄、加硫促進剤、プロセスオイル、老化防止剤などを適宜配合できる。

本発明のゴム組成物は、ロール、インターナルミキサー等の混練り機を用いて混練りすることによって得られ、成形加工後、加硫を行い、タイヤトレッド、アンダートレッド、カーカス、サイドウォール、ビード部分等のタイヤ用途を始め、防振ゴム、ベルト、ホースその他の工業品等の用途にも用いることができるが、特にタイヤトレッド用ゴムとして好適に使用される。

【 0 0 1 9 】

本発明のタイヤは、本発明のゴム組成物を用いて通常の方法によって製造される。すなわち、必要に応じて、上記のように各種薬品を含有させた本発明のゴム組成物が未加硫の段階で各タイヤ用部材に押出し加工され、タイヤ成形機上で通常の方法により貼り付け成形され、生タイヤが成形される。この生タイヤを加硫機中で加熱加圧して、タイヤが得られる。

このようにして得られた本発明のタイヤは、ゴム物性に悪影響を及ぼすことなく、しかも該ゴム組成物の向上作業性は良好であるので、生産性にも優れている。また、本発明のタイヤは、その内部に空気や窒素などの気体を充填して用いることができる。

【 0 0 2 0 】

【実施例】

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明は、これらの例によってなんら限定されるものではない。

各種の測定は以下の方法により行なった。

<ムーニー粘度 (ML<sub>1+4</sub>) >

ゴム組成物の加工性の評価として、SHIMADZU社製MOONYVISCOMETER SMV 201を用いて、加硫系配合剤を添加して混練した未加硫ゴム試料を、130℃で1分間予熱をした後、ロータの回転をスタートさせ4分後の値をML<sub>1+4</sub>として測定した。この際、比較例1又は比較例2の値を100として指数化した。ムーニー粘度は値が大きい程、加工性がよいことを示す。

【 0 0 2 1 】

<破断強度、破断伸び>

ダンベル状3号形を試験片に用いた。試験方法及び結果の値は、JIS K 6251-1993に準ずる。結果は比較例1又は比較例2の値を100として指数化した。数値が大きいほど破断強度または破断伸びは大きい。

<反発弾性>

ゴム表面に所定のおもりを自由落下させ、そのおもりが跳ね上がった高さ（落とした高さに対する%）をもって値とした。試験方法及び結果の値は、JIS

K 6 3 0 1 - 1 9 9 5 に準ずる。結果は比較例 1 又は比較例 2 の値を 1 0 0 として指数化した。数値が大きいほど反発弾性は大きい。

#### ＜耐摩耗性＞

ランボーン摩耗試験により、J I S K 6 2 6 4 - 1 9 9 3 に準じて測定した。結果は比較例 1 又は比較例 2 の値を 1 0 0 として指数化した。数値が大きいほど耐摩耗性は大きい。

#### 【 0 0 2 2 】

##### 実施例 1 ～ 7 及び比較例 1

天然ゴム (R S S # 3) 1 0 0 重量部に対して、第 1 表に示す種類と量の (b) 成分としてのエステル添加剤、カーボンプラック (H A F) 5 5 重量部、ステアリン酸 2 重量部、老化防止剤 6 P P D [N - フェニル - N' - (1, 3 - ジメチルブチル) - p - フェニレンジアミン] 1 重量部、ワックス 1 重量部をバンバリーミキサー<sup>R</sup> を用いてスタート温度を 7 0 °C として、回転数 7 0 r p m で 4 分間混練した。得られた混合物を十分に室温放冷した後、さらに亜鉛華 3 重量部、加硫促進剤 DM (ジベンゾチアジルジスルフィド) 1 重量部、加硫促進剤 C B S (N' - ジシクロヘキシル - 2 - ベンゾチアジルスルフェンアミド) 1 重量部、硫黄 2 重量部を添加し、バンバリーミキサー<sup>R</sup> を用いてスタート温度を 7 0 °C として、回転数 7 0 r p m で 1 分間混練した。なお、比較例 1 ではエステル添加剤 (b) は用いなかった。

得られた未加硫ゴム組成物についてはムーニー粘度を測定した。また、これらの未加硫ゴム組成物を 1 5 0 °C で 3 0 分間加硫して得た加硫ゴムについて、破断強度、破断伸び、反発弾性及び耐摩耗性を前記方法により評価した。結果を第 1 表に示す。

#### 【 0 0 2 3 】



【表 1】

第1表

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
(b)成分の種類	A	A	A	A	A	B	C	なし
(b)成分量(phr)	0.05	0.3	3	8	15	3	3	—
ムーニー粘度	106	110	115	118	121	114	113	100
破断強度	101	99	100	98	98	101	99	100
破断伸び	102	102	98	99	100	98	98	100
反発弾性	98	99	98	98	97	99	99	100
耐摩耗性	98	97	99	100	98	97	99	100

【0 0 2 4】

注 1 ; 各物性は全て比較例 1 を基準とした指数表示であり、数値が大きい程良好を示す。

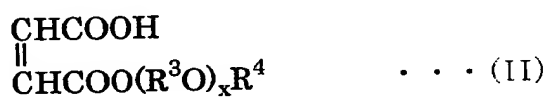
注 2 ; (b) 成分量 (p h r) は、ゴム成分 1 0 0 重量部に対する配合重量部数を示す。

注 3 ; (b) 成分の種類

下記の構造式及び第 2 表の x,  $R^3$ ,  $R^4$  で表わされる化合物 A, B 及び C を用いた。

【0 0 2 5】

【化 2】



【0 0 2 6】

【表 2】

第2表				
化合物	x	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	名 称
A	3	エチレン基	ラウリル基	モノ[POE(3)ラウリルエーテル] マレイン酸エステル
B	3	プロピレン基	ラウリル基	モノ[POP(3)ラウリルエーテル] マレイン酸エステル
C	3	エチレン基	2-エチルヘキシル基	モノ[POE(3)2-エチルヘキシル エーテル]マレイン酸エステル

【0027】

## 実施例 8～14 及び比較例 2

予め第3表に示す種類と量の (b) 成分とシリカを (b) 成分：シリカ = 6 : 4 の割合で混合し、ゴム用添加剤組成物 (B) を調製した。

次に、スチレン-ブタジエン共重合体ゴム (SBR 1712：商標、ジェイエスアール (株) 製、アロマティックオイル 37.5 phr の油展ゴム) 100 重量部に対して、上記で調製した各ゴム用添加剤組成物 (B)、カーボンブラック (ISAF) 30 重量部、シリカ [ニプシル VN3；商標、日本シリカ工業 (株) 製 (上記ゴム用添加剤の調製に用いたシリカも同種)] を総量が 30 重量部、ステアリン酸 1 重量部、老化防止剤 6PPD [N-フェニル-N'-(1,3-ジメチルブチル)-p-フェニレンジアミン] 1 重量部、ワックス 1 重量部、シランカップリング剤 (Si69：商標、デグサ社製) をバンバリーミキサー<sup>R</sup> を用いてスタート温度を 70℃として、回転数 70rpm で 4 分間混練した。

得られた混合物を十分に室温放冷した後、さらに亜鉛華 3 重量部、加硫促進剤 DM (ジベンゾチアジルスルフィド) 1 重量部、加硫促進剤 D (ジフェニルグアニジン) 1 重量部、加硫促進剤 CBS (N'-ジシクロヘキシル-2-ベンゾチアジルスルフェンアミド) 1 重量部、硫黄 2 重量部を添加し、バンバリーミキサー<sup>R</sup> を用いてスタート温度を 70℃として、回転数 70rpm で 1 分間混練した。なお、比較例 2 ではエステル添加剤 (b) は用いなかった。

得られた未加硫ゴム組成物についてはムーニー粘度を、また、加硫ゴムについては破断強度、破断伸び、反発弾性及び耐摩耗性を前記方法により評価した。結

果を第3表に示す。

【0028】

【表3】

第3表								
	実施例8	実施例9	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例2
(b)成分の種類	A	A	A	A	A	B	C	なし
(b)成分量(phr)	0.05	0.3	3	8	15	3	3	—
ムーニー粘度	104	108	114	116	119	113	113	100
破断強度	101	100	99	98	99	100	99	100
破断伸び	102	103	97	99	102	96	99	100
反発弾性	98	100	97	98	98	98	98	100
耐摩耗性	98	98	98	100	100	95	99	100

【0029】

(注)

第1表脚注に記載の注1～注3に同じ。

上記の結果から、本発明におけるゴム組成物は、いずれも未加硫ゴムにおける加工性に著しく優れており、しかも、加硫ゴムの良好な物性を殆ど低下させることなく維持していることが分かる。

【0030】

【発明の効果】

本発明のゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物によれば、ゴムの物性は損なうことなく加工性を改良し、特に天然ゴム含有ゴム配合の場合、ゴムの分子量を低下させずにポリマーゲル量を低減させることにより、生産性と加工性を向上させる共に、未加硫及び加硫ゴムの表面状態にも安定して問題のないゴム組成物を得ることができ、したがって、生産性も向上し、特にタイヤに好適に用いることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゴムの物性を保持しつつ、作業環境上の問題はなく加工性を改良し、特に天然ゴム含有ゴム配合の場合、ゴムの分子量を低下させずにポリマーゲル量を低減させることにより、生産性と加工性を向上させる共に、未加硫及び加硫ゴムの表面状態にも安定して問題のない改良されたゴム用添加剤、ゴム用添加剤組成物及びそれを用いたゴム組成物並びにタイヤを提供すること。

【解決手段】 分子中にカルボキシル基を少なくとも一つ有する、脂肪族多価カルボン酸と（ポリ）オキシアルキレン誘導体とのエステルであるゴム用添加剤（b）、該添加剤（b）と補強性充填剤（a）とが重量配合比（a）／（b）で70／30～30／70になるように混合したゴム用添加剤組成物、これをゴム成分に配合したゴム組成物、及びそのゴム組成物を用いたタイヤである。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005278]

1. 変更年月日 1990年 8月27日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都中央区京橋1丁目10番1号  
氏 名 株式会社ブリヂストン

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日	1990年 8月24日
[変更理由]	新規登録
住 所	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名	花王株式会社